I.

Über die Einwirkung von Stannihalogeniden auf einbasische Fettsäuren

II.

Die elektrochemische Oxydation des α-Methyl-naphtalins

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Samuel Herszbein

aus Warschau (Polen)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1928

I.

Über die Einwirkung von Stannihalogeniden auf einbasische Fettsäuren

II.

Die elektrochemische Oxydation des α-Methyl-naphtalins

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Samuel Herszbein

aus Warschau (Polen)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1928

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 21. Mai 1928.

Prof. Dr. *A. L. Bernoulli*
Dekan.

Herrn *Samuel Herszbein* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 21. Mai 1928 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 21. Mai 1928 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XI
Fasciculus Tertius und Sextus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN
DANKBARKEIT
GEWIDMET

Über Stanni-dichlorid-diacetat und verwandte Salze [1]).

In einer Abhandlung über Seidenerschwerung wurde von *Fr. Fichter* und *Fr. Reichart* [2]) anhangsweise eine Verbindung erwähnt, die aus Stannichlorid, Eisessig und Essigsäure-anhydrid entsteht, und die als gemischtes Salz $SnCl_2(CH_3COO)_2$ formuliert wurde. Wir haben die Untersuchung dieses Stoffes nochmals aufgenommen, namentlich im Hinblick auf die interessanten Veröffentlichungen von *M. Giua* und *E. Monath* [3]) über analoge, aus Titan(IV)chlorid erhaltene Verbindungen, deren einfachsten Vertreter wir ebenfalls bei jener Gelegenheit erhalten hatten. Die Titanverbindungen werden von den genannten Autoren als Komplexsalze aufgefasst.

1. *Darstellung von Stanni-dichlorid-diacetat.*

Gibt man 40 g Stannichlorid tropfenweise zu einem Gemisch von 40 g Eisessig und 5 g Essigsäure-anhydrid [4]), so tritt starke Erwärmung ein, und nach dem Abdestillieren eines Teiles der Mischung scheidet sich in der Kälte das entstandene Salz in weissen stängligen Kryställchen ab. Erhitzt man so lange, als noch etwas übergeht, so hinterbleibt nur ein zäher Syrup, der nicht mehr krystallisiert; vielleicht ist der Ersatz von Chlorion durch Acetation dabei zu weit gegangen.

Man muss bei der Darstellung, beim Abdestillieren und beim Abfiltrieren der Krystalle die Feuchtigkeit sorgfältig fernhalten, um eine Hydrolyse des empfindlichen Produkts zu verhüten; der Zusatz von Essigsäure-anhydrid verfolgt hauptsächlich die Absicht, der schädlichen Wirkung des Wassers entgegenzuarbeiten. Wählt man ihn zu hoch, so verursacht er Kondensationsreaktionen unter Braunfärbung, und die Ausbeute sinkt.

---

[1]) Auszug aus der Diss. *Samuel Herszbein*, Basel 1928.
[2]) Helv. **7**, 1082 (1924).
[3]) Z. anorg. Ch. **143**, 383 (1925); **166**, 306 (1927).
[4]) Früher wurden 10 g angewandt.

Die Ausbeute beträgt bei obigen Mengenverhältnissen, bei denen fast vier Mol. Essigsäure auf ein Mol. Stannichlorid kommen, 10 g oder 21,17% der berechneten Menge, auf das angewandte Stannichlorid bezogen. Nimmt man weniger Eisessig, so destilliert reichlich unverändertes Stannichlorid ab; nimmt man mehr Eisessig, so muss auch mehr Flüssigkeit verjagt werden. An der Zusammensetzung des auskrystallisierten Produktes wird dadurch nichts geändert, doch ist die Ausbeute niedriger, vielleicht weil die Reaktion zu weit schreitet. Wird statt Eisessig Essigsäure-anhydrid allein angewandt, so verläuft die Einwirkung heftiger, es tritt Braunfärbung ein und man riecht Acetylchlorid, aber ein krystallisiertes Salz ist nicht mehr zu erhalten.

Zur Analyse wurde die mit Eisessig und mit absolutem Äther ausgewaschene Substanz im Vakuumexsiccator getrocknet, im Wägefläschchen gewogen, in Wasser gelöst, wobei bereits Trübung auftritt, mit Ammoniak alkalisiert, und nach Zugabe von Ammoniumnitrat so lange gekocht, bis die Zinnsäure sich gut zusammengeballt hat. Die Zinnsäure wurde abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Im Filtrat vom Zinnsäureniederschlag wurde das Chlorion mit Silbernitrat gefällt. Zur Bestimmung der Essigsäure-anionen wurde eine andere Substanzportion nach dem Zusatz überschüssiger konz. Phosphorsäure oder konz. Schwefelsäure unter Vorlage eines gemessenen Volumens 0,1-n. Natronlauge zur Hälfte abdestilliert, das Wasser im Kolben ergänzt, nochmals abdestilliert, und schliesslich die Lauge unter Verwendung von Phenolphtalein mit 0,1-n. Salzsäure zurücktitriert. Unsere Analysen bestätigen die früher angegebene Zusammensetzung.

Die Beständigkeit des Stanni-dichlorid-diacetats in trockener Atmosphäre wird beleuchtet durch die Analyse 3, die mit einem bei 50° im elektrisch geheizten Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz erwärmten Präparat ausgeführt wurde; sie ergab dieselbe Zusammensetzung wie die anderen Präparate.

1,0544 g Subst. gaben 0,5169 g SnO_2 und 0,9923 g AgCl
1,0202 g Subst. gaben 0,4866 g SnO_2 und 0,9545 g AgCl
0,7334 g Subst. gaben 0,3610 g SnO_2 und 0,7047 g AgCl
0,6818 g Subst. verbrauchten 45,48 cm³ 0,1-n. NaOH
0,6389 g Subst. verbrauchten 43,78 cm³ 0,1-n. NaOH
0,2218 g Subst. gaben in 20,95 g Eisessig eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,135°.

$SnCl_2(CH_3COO)_2$	Ber. Sn 38,57		Cl 23,05%
	Gef. „ 38,61; 37,57; 38,77	„	23,28; 23,15; 23,77%
	Ber. CH_3COO' 38,38%		Mol.-Gew. 307,66
	Gef. „ 39,38; 40,44%	„	305,8

Um das Molekulargewicht bestimmen zu können, suchten wir vor allem nach einem nicht zersetzend wirkenden Lösungsmittel. Aceton, Alkohol, Chloroform und Benzol lösen den Körper auf, aber nach dem Abdestillieren hinterbleibt nur ein zäher Syrup. Ebensowenig eignet sich Essigsäure-anhydrid. Wohl krystallisiert ein grosser Teil des Salzes wieder unverändert aus, aber die auftretende Braunfärbung beweist, dass daneben doch Zersetzung stattfindet. So griffen wir schliesslich zur kryoskopischen Methode mit sorgfältig ausgefrorenem Eisessig; Erwärmen damit führt bereits eine Veränderung herbei, vermutlich im Sinne einer weitergetriebenen Entfernung der Chlorionen, obschon das Salz ursprünglich aus Eisessiglösung dargestellt wird. Der Rührer wurde mit Hilfe eines Quecksilberverschlusses eingeführt, um ein Eindringen von Feuchtigkeit zu vermeiden.

2. Hydrolyse des Stanni-dichlorid-diacetats.

Das frische Präparat bildet an der Zimmerluft Nebel und zerfliesst, wobei der Geruch der Essigsäure auftritt, und das Gewicht auf etwa 110% des ursprünglichen zunimmt. Nach einigen Tagen tritt Gewichtskonstanz ein.

0,8163 g Subst. gaben 0,3530 g SnO_2 und 0,7139 g AgCl
1,0152 g Subst. verbrauchten 30,01 cm³ 0,1-n. NaOH
$SnCl_2(CH_3COO)OH + 4\,H_2O$ Ber. Sn 35,15 Cl 21,00 CH_3COO' 17,47%
Gef. „ 34,06 „ 21,62 „ 17,45%

Die völlig hypothetische Formel $SnCl_2(CH_3COO)OH + 4H_2O$ — es liegt ja nur ein Syrup, kein krystallisierter Stoff vor — soll lediglich zeigen, dass die Hydrolyse in erster Linie die Acetatreste angreift, während die zwei Chlorionen noch vorhanden sind.

3. Stanni-dichlorid-diacetat und Chlorwasserstoffgas.

Leitet man bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoffgas über trockenes Stanni-dichlorid-diacetat, das sich in einem Destillierkölbchen befindet, so zerfliessen die Krystalle unverzüglich, und bei 65° unter 50 mm Druck verflüchtigt sich alles in Form eines Gemenges von Stannichlorid und Eisessig, dessen Zusammensetzung aus den Verhältniszahlen einer mehrere Tage im Vakuumexsiccator aufbewahrten, an der Luft keine Salzsäuredämpfe mehr ausstossenden Probe des Destillates hervorgeht:

0,4663 g Subst. gaben 0,1656 g SnO_2 und 0,6542 g AgCl
0,5920 g Subst. verbrauchten 28,80 cm³ 0,1-n. NaOH
Gef. Sn 28,18 Cl 34,71 CH_3COO' 28,71%
Verhältnisse $Sn'''' : Cl' : CH_3COO' = 1 : 4{,}14 : 2{,}05$

4. Stanni-dichlorid-diacetat und Pyridin.

Mit Pyridin reagiert das Stanni-dichlorid-diacetat rasch unter Selbsterwärmung; es löst sich vorübergehend auf, um unmittelbar darauf einen unlöslichen Niederschlag zu bilden, dessen Abscheidung durch Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt wurde. Das Stanni-dichlorid-diacetat verhält sich dabei, wie wenn es ein äquimolekulares Gemenge von Stannichlorid und Stanniacetat wäre, und liefert das von *A. Werner* und *P. Pfeiffer*[1]) entdeckte Stannichloridpyridin (Tetrachloro-dipyridin-zinn) $[SnCl_4 \cdot 2Py]$, ein luftbeständiges, amorphes weisses Pulver. Die Ausbeute beträgt 60% vom Gewicht des angewandten Salzes (theoretisch 68,0%). Zur Analyse wird durch Erwärmen mit konzentriertem Ammoniak das Pyridin ausgetrieben, hierauf die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, aufgekocht, die Zinnsäure abfiltriert, und im Filtrat das Chlorion wie üblich gefällt.

0,8530 g Subst. gaben 0,3202 g SnO_2 und 1,0641 g AgCl
0,5053 g Subst. gaben 0,1898 g SnO_2 und 0,6449 g AgCl
$SnCl_4 \cdot 2\,Py$ Ber. Sn 28,35 Cl 33,88%
Gef. „ 29,57; 29,58 „ 30,86; 31,57%

[1]) Z. anorg. Ch. **17**, 103 (1898); **71**, 97 (1911).

Die Abweichungen in den Analysenzahlen kommen davon her, dass unvermeidlich bei der Behandlung mit Pyridin Zinnsäure mit dem Additionsprodukt ausfällt.

5. Theoretisches über Stanni-dichlorid-diacetat.

Aus den bisher mitgeteilten Versuchen kommt man zum Schluss, dass die Reaktion zwischen Stannichlorid und Eisessig sich im Sinne einer Verdrängung von zwei Chlorionen durch Acetationen abspielt:

$$SnCl_4 + 2\,CH_3COOH \rightleftharpoons SnCl_2(CH_3COO)_2 + 2\,HCl$$

Ein Überschuss von Chlorwasserstoffgas bringt die Reaktion zur Umkehr. Die Veränderung, die das Doppelsalz beim Erwärmen mit Eisessig erleidet, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass noch mehr Chlorionen durch Acetationen ersetzt werden; doch krystallisieren jene Verbindungen nicht mehr.

Das Stanni-dichlorid-diacetat ist monomolekular; irgendwelche Anhaltspunkte für die Auffassung als Komplexverbindung fehlen. Versuche, durch Zugabe von Natriumacetat zum verwendeten Gemisch von Eisessig und Essigsäure-anhydrid Komplexsalzmolekeln durch Reaktion mit Stannichlorid aufzubauen, blieben erfolglos.

Mit Wasserdampf reagiert das Stanni-dichlorid-diacetat ungefähr nach der Gleichung

$$SnCl_2(CH_3COO)_2 + H_2O = SnCl_2(CH_3COO)OH + CH_3COOH$$

mit Pyridin nach

$$2\,SnCl_2(CH_3COO)_2 + 2\,Py = SnCl_4 \cdot 2\,Py + Sn(CH_3COO)_4 \text{ (bezw. } Sn(OH)_4 + 4\,CH_3COOH)$$

Man kann sich fragen, weshalb bei der Bildung des Stanni-dichloridsdiacetat Essigsäure Chlorwasserstoff zu verdrängen vermag. Dabei ist zu bedenken, dass die Reaktion unter Wasserausschluss vor sich geht, so dass die aus Leitfähigkeitsmessungen in wässriger Lösung abgeleiteten Stärkeverhältnisse nicht mehr gelten; dagegen wird der Verlauf der Reaktion begünstigt durch den Überschuss an Eisessig, durch die grössere Flüchtigkeit des Chlorwasserstoffgases und durch die grosse Löslichkeit von Chlorwasserstoff in Eisessig, die wohl auf Verbindungsbildung beruht[1]). Eine Reihe analoger Reaktionen ist übrigens längst beschrieben; so entsteht aus Calciumchlorid mit Eisessig ein Salz von der Formel $CaCl(CH_3COO) \cdot 2H_2O$[2]), aus Aluminiumchlorid mit warmem Eisessig ein Salz von der Formel $2\,AlCl(CH_3COO)_2 + AlCl_2(CH_3COO) + 7\frac{1}{2}\,H_2O$[3]) und mit warmem Essigsäure-anhydrid das wasserfreie $Al(CH_3COO)_3$[4]). Eine Analogie in derselben Elementenfamilie bietet das Verhalten des Zirkontetrachlorids, das, mit Eisessig erwärmt, das normale Acetat

[1]) Die Verbindung $2\,CH_3COOH \cdot 3\,HCl$ ist allerdings nur bei niedriger Temperatur beständig, *Mc. Intosh*, Am. Soc. **28**, 589 (1906)

[2]) *Benrath*, J. pr. [2] **72**, 235 (1905).

[3]) *Benrath*, J. pr. [2] **72**, 233 (1905).

[4]) *Adrianowsky*, Ж **11**, 116 (1879).

$Zr(CH_3COO)_4$[1]) bildet, während beim Erwärmen mit Benzoesäure ein unserem Stanni-dichlorid-diacetat völlig entsprechendes Zirkon-dichlorid-dibenzoat $ZrCl_2(C_6H_5COO)_2$[2]) entsteht.

Nimmt man an, die erste Stufe der Reaktion zwischen Stannichlorid und Eisessig beruhe auf der Bildung einer Additionsverbindung, die erst nachträglich Chlorwasserstoff verliert

$$SnCl_4 + 2\,CH_3COOH = SnCl_4 \cdot (CH_3COOH)_2;$$
$$SnCl_4(CH_3COOH)_2 = SnCl_2(CH_3COO)_2 + 2\,HCl,$$

so wird es verständlich, dass die Reaktion besonders glatt mit Stannichlorid verläuft, das bekanntlich eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen aufweist, während Stannibromid und Stannijodid mit Eisessig nicht reagieren wollen; Stannijodid lässt sich aus heissem Eisessig unverändert auskrystallisieren.

Unser Stanni-dichlorid-diacetat schliesst sich ungezwungen dem von *E. Elöd* und *F. Kolbach* [3]) vor kurzem beschriebenen basischen Stanniacetat (Stannylacetat, analog dem länger bekannten Zirkonylacetat, $ZrO(CH_3COO)_2$[4]) an; jenes Salz II erscheint gewissermassen als die unserem Chlorid I entsprechende Base:

I. $Cl_2Sn(CH_3COO)_2$ II. $OSn(CH_3COO)_2$ III. $Cl_2Sn(O_2C \cdot CO_2 \cdot NH_4)_2 \cdot H_2O$

Ebenso ist das Ammonium-dichloro-dioxalato-stanneat III von *E. Elöd* und *F. Kolbach* [5]) unserem Chlorid-acetat vergleichbar.

6. Verhalten von Stannichlorid gegen die Homologen der Essigsäure; Stanni-dichlorid-dipropionat und Stanni-dichlorid-dibutyrat.

a) Ameisensäure: Stannichlorid reagiert bei lebhaftem Schütteln mit wasserfreier Ameisensäure unter Erwärmung; durch Abdestillieren im Vakuum erhält man unter reichlicher Gasentwicklung schliesslich einen steifen, hygroskopischen Schaum, in welchem etwa $^3/_8$ der Chlorionen durch Formiationen verdrängt sind. Die Zersetzlichkeit der Ameisensäure verhindert eine glattere Reaktion mit Bildung eines krystallisierten wohldefinierten Salzes.

b) Propionsäure: Mit Monochloressigsäure gibt Stannichlorid keine krystallisierte Verbindung; dagegen liefert Propionsäure ganz analog der Essigsäure beim Erwärmen mit Stannichlorid und Abdestillieren eines Teils der Mischung ein krystallisiertes, hygroskopisches Stanni-dichlorid -dipropionat, in etwas geringerer Ausbeute (5 g aus 40 g $SnCl_4$).

---

[1]) *A. Rosenheim* und *J. Hertzmann*, B. **40**, 813 (1907).
[2]) *A. Rosenheim* und *J. Hertzmann*, B. **40**, 812 (1907).
[3]) Z. anorg. Ch. **164**, 303 (1927).
[4]) B. **40**, 813 (1907).
[5]) Z. anorg. Ch. **164**, 307 (1927).

0,5708 g Subst. gaben 0,2565 g SnO_2 und 0,4822 g AgCl
0,7638 g Subst. gaben 0,3438 g SnO_2 und 0,6431 g AgCl
0,5483 g Subst. gaben 0,2439 g SnO_2 und 0,4672 g AgCl
0,6031 g Subst. verbrauchten 38,74 cm³ 0,1-n. NaOH
0,8171 g Subst. verbrauchten 50,96 cm³ 0,1-n. NaOH
0,7822 g Subst. verbrauchten 48,10 cm³ 0,1-n. NaOH

$SnCl_2(C_3H_5O_2)_2$

Ber. Sn 35,36	Cl 21,13	$C_3H_5O_2$ 43,51%	
Gef. „ 35,39; 35,46; 35,04	„ 20,90; 20,83; 21,08	„ 46,91; 45,55; 44,91%	

Die zu den Analysen 3 und 6 verwendete Substanz hatte 3 Wochen im Vakuumexsiccator gestanden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Das Stanni-dichlorid-dipropionat wird durch Chlorwasserstoffgas glatt wieder in die Ausgangsmaterialien zerlegt.

c) Buttersäure: Zu 60 g wasserfreier, frisch destillierter Buttersäure wurden 40 g Stannichlorid zugetröpfelt, durch Schütteln gemischt, wobei Erwärmung und geringe Braunfärbung eintrat, ein grosser Teil der Mischung abdestilliert und die dickflüssige Mutterlauge der Krystallisation überlassen. Erst nach einigen Tagen erscheinen feine weisse Krystalle, die abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Die Ausbeute beträgt nur 3 g. Zur Analyse blieb die Substanz eine Woche im Vakuumexsiccator stehen.

0,6940 g Subst. gaben 0,2836 g SnO_2 und 0,5417 g AgCl
0,6364 g Subst. gaben 0,2614 g SnO_2 und 0,5015 g AgCl
0,6240 g Subst. verbrauchten 34,52 cm³ 0,1-n. NaOH
0,4956 g Subst. verbrauchten 28,33 cm³ 0,1-n. NaOH

$SnCl_2(C_4H_7O_2)_2$ Ber. Sn 32,63	Cl 19,50	$C_4H_7O_2$ 47,87%	
Gef. „ 32,19; 32,35	„ 19,31; 19,50	„ 48,16; 49,76%	

d) Isovaleriansäure bildete beim Erhitzen mit Stannichlorid kein krystallisiertes Salz; ebensowenig gelangen uns Versuche mit aromatischen Säuren. *A. Rosenheim* und *R. Schnabel*[1]) haben durch Kochen von Stannichlorid mit der reaktionsfähigen Salicylsäure in Chloroformlösung eine Verbindung $SnCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2 \cdot HCl$ isoliert; uns ist dieser Versuch einstweilen nicht geglückt.

[1]) B. **38**, 2779 (1905).

Elektrochemische Oxydation des α-Methyl-naphtalins

Die elektrochemische Oxydation des Naphtalins ist schon im Jahre 1902 von *A. Panchaud de Bottens*[1]) im Laboratorium von Prof. Dr. *R. Lorenz* in Zürich untersucht worden. Das Ergebnis war eine tiefgreifende Oxydation und Zerstörung, wobei nur α-Naphtochinon und Phtalsäure als gut charakterisierte Produkte gefasst wurden. Spätere Versuche, die einerseits von *K. Ono*[2]) in Kyoto, andrerseits von *Alfred Schetty*[3]) hier durchgeführt wurden, bestätigten, dass der Angriff des Naphtalins mit der Hydroxylierung beginnt und über α-Naphtol zu den oben aufgezählten Oxydationsprodukten führt, denen sich unter Umständen noch die rote Verbindung aus α-Naphtol und α-Naphtochinon[4]) und höhermolekulare, dem Naphtol nahestehende Körper beigesellen.

Wir unternahmen es nun, zu untersuchen, wie sich ein Kohlenwasserstoff der Naphtalinreihe mit einer Seitenkette an der Anode verhält, und wählten zu diesem Zweck das α-Methyl-naphtalin. Auch über diesen Gegenstand hat schon *Schetty*[5]) gearbeitet; er oxydierte eine Emulsion von α-Methyl-naphtalin in verdünnter Schwefelsäure bei 80—90° an Bleidioxydanoden. Bei der Wiederholung seiner Versuche fanden wir, dass die Anwendung von Aceton als Lösungsmittel bessere Ausbeuten und ein reineres Produkt gewährleistet; wir haben uns darum ausschliesslich dieser Methode bedient, die auf Grund systematischer Versuchsreihen folgendermassen ausgeführt wird.

Elektro-Oxydation des α-Methyl-naphtalins.

14,2 g α-Methyl-naphtalin[6]) (= 0,1 Mol.) werden aufgelöst in 110 cm³ Aceton und nach Zusatz von 30 cm³ n. Schwefelsäure in einem verschliessbaren, elektrolytisch voroxydierten Bleitopf mit Rückflusskühler ohne Diaphragma oxydiert, während ein isoliert durch eine Stopfbüchse eingeführter Zinnrührer die Kathode bildet. Die anodische Stromdichte beträgt 0,018 Amp./cm², die Strommenge 1,44 Farad auf 1 Mol. $C_{11}H_{10}$, die Temperatur des Elektrolyten 20°; der Bleitopf steht in einem Kühlbecken.

[1]) Z. El. Ch. **8**, 673 (1902).
[2]) J. chem. Soc. Japan **42**, 38, 559 (1921).
[3]) *Alfred Schetty*, Diss. Basel 1925, S. 7.
[4]) *Kurt H. Meyer*, B. **42**, 1153 (1909).
[5]) loc. cit. S. 39.
[6]) Ges. f. Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

Beim Stehen der von etwas Bleisulfat abfiltrierten Lösung krystallisiert ein Oxydationsprodukt in feinen gelblichen Nädelchen aus. Aus dem Filtrat davon wird das Aceton durch Abdestillieren entfernt, und das dabei ausfallende Öl entweder mit Wasserdampf oder für sich im Vakuum destilliert. Bei beiden Methoden erhält man das unverbrauchte α-Methyl-naphtalin zurück, und als nicht flüchtigen und nicht ohne Zersetzung destillierbaren Rückstand ein harzartiges Gemenge hochmolekularer Stoffe, die teilweise in Alkalilauge etwas löslich sind. Aldehyde sind nicht nachweisbar.

Zehn solcher Versuche lieferten 15 g (10,5%) des krystallisierten Oxydationsproduktes, 52 g (36,6%) Harz, und 55 g (38,7%) unverändertes α-Methyl-naphtalin, während der Rest (14,2%) wohl teilweise wegen weitgehender Oxydation verloren ging.

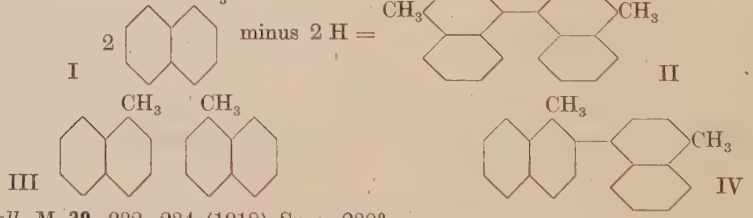
Das krystallisierte Oxydationsprodukt wird aus Aceton unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert und bildet feine, prismatische, farblose Kryställchen vom Smp. 147°. Sie lassen sich aus Benzol, Nitrobenzol, Alkohol oder Bromoform umkrystallisieren, doch eignet sich Aceton am besten. Der Stoff ist ein Kohlenwasserstoff; er bildet kein Pikrat.

0,0744 g Subst. gaben 0,2531 g CO_2 und 0,0445 g H_2O
0,1059 g Subst. gaben 0,3632 g CO_2 und 0,0611 g H_2O
0,1790 g Subst. gaben 0,6128 g CO_2 und 0,1068 g H_2O
0,1417 g Subst., 16,75 g Aceton, Siedepunktserhöhung 0,05°
0,2921 g Subst., 24,20 g Aceton, Siedepunktserhöhung 0,07°

$C_{22}H_{18}$	Ber. C 93,57	H 6,43%	Mol.-gew. 282,14
	Gef. „ 92,78; 93,53; 93,36	„ 6,69; 6,46; 6,67%	„ 289,3; 294,8

Der Formel nach ist der Kohlenwasserstoff aus dem α-Methyl-naphtalin I hervorgegangen durch Verknüpfung zweier Kerne unter Verlust von Wasserstoff; die wahrscheinlichste Strukturformel ist demnach II, und der Kohlenwasserstoff wäre zu bezeichnen als Dimethyl-1,1′-[dinaphtyl-4,4′].

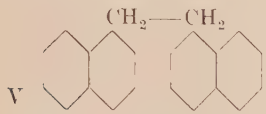
Das isomere Dimethyl-1,1′-[dinaphtyl-2,2′] III schmilzt bei 227°; der unsymmetrische Kohlenwasserstoff IV, der angesichts des niedrigen Smp.[1]) ebenfalls in Frage kommt, scheint noch nicht bekannt zu sein.



R. Scholl, M. **39**, 232, 234 (1918) Smp. 230°
F. Mayer, O. Schnecko, B. **56**, 1408, 1410 (1923) Smp. 227°
Dibromderivat Smp. 200—201°.

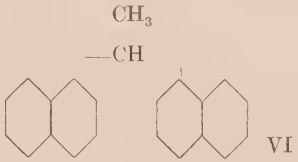
[1]) Der niedrige Smp. von II gegenüber III steht andererseits in Parallele zu dem niedrigen Smp. des α,α'-Dinaphtyls (160,5°) im Vergleich zu β,β'-Dinaphtyl (180—181°).

Die beiden Dinaphtyläthane V und VI können kaum aus α-Methylnaphtalin durch elektrochemische Oxydation hervorgehen; sie unterscheiden sich auch in jedem Punkt von unserm Produkt:



V

α,β-Di-[naphtyl(1)]äthan
Bamberger und *Lodter*, B. **21**, 54 (1888).
F. Meyer, A. Sieglitz, B. **55**, 1842 (1922);
Smp. 161—162°.
Pikrat Smp. 205°.
Dibromderivat Smp. 211°.



VI

α,α-Di-[naphtyl(1)]äthan
Elbs, J. pr. [2] **47**, 58 (1893);
Smp. 136°.
Lösung fluoresciert violett.
Dibromderivat Smp. 215°.

Die elektrochemische Bildung des Dimethyl-1,1′-[dinaphtyl] vom Smp. 147° ist insofern bemerkenswert, als hier an einem Kohlenwasserstoff eine einfache Kernverknüpfung ohne Aufnahme von Sauerstoff eingetreten ist. Dergleichen wurde bisher nur bei Phenolen, Phenoläthern und Dialkylanilinen beobachtet[1]). Versuche, die Konstitution unseres Kohlenwasserstoffs durch Oxydation zu bestimmen, scheiterten daran, dass der Stoff entweder nicht angegriffen oder dann ganz aufoxydiert wurde.

Bromierung des Dimethyl-1,1′-[dinaphtyl] vom Smp. 147°.

0,75 g Kohlenwasserstoff wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 1 g Brom am eingeschliffenen Rückflusskühler 19 Stdn. lang im Sieden erhalten; am Schluss wurden nochmals 0,3 g Brom zugegeben und erwärmt, aber es entwickelte sich kein Bromwasserstoff mehr. Beim Erkalten fielen 0,33, nach dem Einengen weitere 0,22 g eines gelben krystallinischen Pulvers aus; die Mutterlauge lieferte beim Verjagen des Lösungsmittels eine schaumartige Masse.

Das Hauptprodukt wurde aus Aceton umkrystallisiert und bildete dann farblose, feine Schüppchen vom Smp. 243°; die Kryställchen sind wahrscheinlich rhombisch. Der Analyse nach liegt ein Dimethyl-1,1′-[dibromdinaphtyl] vor.

0,1240 g Subst. gaben 0,1052 g AgBr
$C_{22}H_{16}Br_2$ Ber. Br 36,33%
Gef. „ 36,10%

Der amorphe Rückstand ist reicher an Brom, seine Zusammensetzung entspricht nahezu einem Tetrabromderivat $C_{22}H_{14}Br_4$ (Ber. 53,48% Br, Gef. 52,92%), doch liegt vermutlich ein Gemisch vor.

[1]) Vgl. Chem. Weekblad **23**, 302ff. (1926). — Einen Angriff der Seitenkette des α-Methyl-naphtalins haben wir nicht nachgewiesen.

Nitrierung des Dimethyl-1,1'-[dinaphtyl] vom Smp. 147°.

1 g des Kohlenwasserstoffs, 10 cm³ Eisessig und 1,5 cm³ Salpetersäure (d = 1,4) werden auf dem Wasserbad bis zur Auflösung und dann noch einige Zeit weiter erwärmt. Beim Fällen mit Wasser erhält man einen gelben Brei des Nitroderivats, das aber nicht richtig krystallisiert ist. Man erhält es beim Auflösen in Alkohol oder in Eisessig immer nur als Pulver vom Zersetzungspunkt 125—130°. Auch andere Lösungsmittel wie Aceton, Äther, Chloroform, Benzol liefern keine Krystalle. Der Stoff enthält der Analyse nach zwei Nitrogruppen, ist aber vermutlich ein Gemisch von Isomeren.

0,3195 g Subst. gaben 20,55 cm³ N_2 (11,5°, 736,2 mm)
$C_{22}H_{16}O_4N_2$ Ber. N 7,53%
Gef. „ 7,49%

Curriculum vitae.

Ich, *Samuel, vel Szmul Leyb Herszbein*, aus Warschau (Polen) wurde am 29. Mai 1900 als Sohn des Kaufmanns Leyser Herszbein und seiner Gattin Balbina geb. Gurman geboren.

Ich besuchte und beendete die russische Handelsschule im Jahre 1915 und das polnische Gymnasium in Warschau im Jahre 1918.

Im Jahre 1920/21 immatrikulierte ich mich an der Universität Prag, wo ich Philosophie und Mathematik studierte; seit dem Jahre 1921/22 widmete ich mich dem Studium der Chemie, zuerst an der technischen Hochschule in Prag 1921/22, dann an der Universität Jena 1923, 1923/24, und zuletzt an der Philosophischen Fakultät der Universität Basel.

Nach bestandenen Vorexamina (in der anorganischen, organischen und physikalischen Chemie) begann ich im Wintersemester 1926/27 auf Anregung von Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* die vorliegenden Arbeiten, die ich im Wintersemester 1927/28 abgeschlossen habe.

Im Laufe des Sommersemesters 1927 und des Wintersemesters 1927/28 legte ich die Prüfungen in den Nebenfächern Mineralogie, Staatsrecht und Physikalische Chemie ab.

Ich empfinde es als angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter*, für die Anregung zu diesen Arbeiten, für seine Ratschläge und sein mir stets erwiesenes Wohlwollen an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Während meiner Basler Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren: *Fr. Fichter, H. Rupe, A. L. Bernoulli, Max Reinhard, E. Ruck, P. Ruggli, H. Kreis, O. Spiess, L. Zehnder.*

Allen diesen Herren spreche ich für ihre Bemühungen meinen besten Dank aus.